

IDS ①

METHOD FOR RAPIDLY FORMING THIN FILM OF CRYSTALLINE TITANIUM OXIDE**Publication number:** JP2002348665**Publication date:** 2002-12-04**Inventor:** HIRAOKA JUNJI; FUKUSHIMA TETSUYA; TAKASHIO MINORU; DOKE TAKAHIRO; HARAGA HISATO**Applicant:** TOTO LTD**Classification:**

- international: B01J21/06; B01J33/00; B01J35/02; B01J37/02; C01G23/04; C23C14/08; C23C14/34; B01J21/00; B01J33/00; B01J35/00; B01J37/00; C01G23/00; C23C14/08; C23C14/34; (IPC1-7): C23C14/34; B01J21/06; B01J33/00; B01J35/02; B01J37/02; C01G23/04; C23C14/08

- european:**Application number:** JP20010155844 20010524**Priority number(s):** JP20010155844 20010524

Report a data error here

Abstract of JP2002348665

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for rapidly forming thin film of crystalline titanium oxide. **SOLUTION:** The method for manufacturing a thin film of crystalline titanium oxide on the substrate, which shows a highly photocatalytic activity, with a sputtering method employing a metallic titanium target, is characterized by employing a sputtering equipment having an electric power of 1 kW or higher, and an infused energy of 5 W/cm² or higher, and a sputtering equipment having an electric power of 30 kW or lower and the infused energy of 50 W/cm² or lower, to form the film having catalytic activity with thickness around 170 nm but thicker than 25 nm, in dozens of seconds to several minutes.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-348665
(P2002-348665A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デフォルト* (参考)
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	R 4 G 0 4 7
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M 4 G 0 6 9
33/00		33/00	Z 4 K 0 2 9
35/02		35/02	J
37/02	3 0 1	37/02	3 0 1 P
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-155844(P2001-155844)

(22) 出願日 平成13年5月24日 (2001.5.24)

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 平岡 純治

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性酸化チタン薄膜の高速成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶性酸化 薄膜の生成方法の提供

【解決手段】 金属チタニウムターゲットを用いて、スパッタリングにより、基板の上に、光触媒活性を呈する酸化チタン層を形成し、高光触媒性薄膜を形成する結晶性酸化

薄膜の製造方法において、1 Kw以上の電力と注入エネルギー5 W/cm²以上の 装置ならびに30 KW以下の電力と注入エネルギー50 W/cm²以下の 装置により、膜厚25 nm以上170 nm程度の触媒活性な薄膜を数十秒から数分で成膜する結晶性酸化 薄膜の製造方法、及び前記製造方法により作製された光触媒活性酸化 薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】太陽光または0.001~1mW/cm²の紫外線下において、常時水または水蒸気と接触していないが、時折水または水蒸気と接触する一般の自然環境下において、その表面を水との接触角に換算して20度以下に親水化する分解特性及び親水化特性を有するアナターゼ型の結晶構造であって、膜厚25nm~170nmの光触媒体である前記アナターゼ型の結晶構造を投入 5W/cm²~50W/cm²の高出力 装置によって、全圧0.4Pa~3.0Pa、初期基板温度140℃~360℃、酸素分圧10~50%の条件の範囲で制御して、 により高速成膜する方法であって、前記条件で成膜することを特徴とする結晶性酸化 薄膜。

【請求項2】請求項1記載の光触媒体であって、太陽光または0.001~1mW/cm²の紫外線による光励起に応じ、前記層の表面を水との接触角に換算して10°以下の親水性になる防曇材表面の光触媒体を で高速に薄膜生成する、光触媒体の生成方法。

【請求項3】請求項1乃至2に記載のアナターゼ型酸化 結晶構造である光触媒体であって、前記結晶構造の上に保水材であるSiO₂等の金属酸化物を積層したことを特徴とする多層構造体。

【請求項4】請求項1乃至3記載の光触媒体であって、金属 ターゲットを用いたバッチ式スパッタリング装置において、投入 5W/cm²~50W/cm²、膜厚25nm~170nmの光触媒高活性薄膜を数十秒から数分の高速で生成する方法において、雰囲気ガス全体の圧力を0.8Pa~3.0Pa、酸素分圧10%~50%、初期基板温度を140℃から360℃の温度条件下の範囲で制御して光触媒活性の高い結晶性酸化チタン薄膜を高速で生成する方法、ならびに前記方法で作成したことを特徴とする結晶性酸化 薄膜、ならびに前記結晶性酸化薄膜を生成する枚葉式 製造装置。

【請求項5】金属 ターゲットを用いた、投入 15W/cm²~50W/cm²のインライン式スパッタリング装置であり、基板の上に光触媒高活性薄膜を1Passで1分以内に0.5m~2m生成するDMS 装置において、雰囲気ガス全体の圧力を0.8Pa~2.0Paの条件下、酸素分圧10%~30%（このましくは18%~20%の最適制御）、初期基板温度を330℃~360℃、搬送速度0.5m/min~2m/minに設定することで、この範囲内での制御によって、1Pass~4Passで膜厚25nm~100nmの触媒活性の高い結晶性酸化 薄膜を生成する方法、ならびに前記方法で作成したことを特徴とする結晶性酸化 薄膜、ならびに前記結晶性酸化 薄膜を生成するDMS 製造装置。

【請求項6】請求項1乃至5記載の高活性酸化 光触媒膜の上層に、光透過性ならびに親水性を有する二酸化珪素を成膜し、かつ基板がアルカリ ガラスの場合には、前記基板に400℃を越える加熱を加える場合に

は、前記酸化 と基板の間に、前記 基板に含まれるアルカリ が前記酸化 層へ拡散するのを制限する20nm~100nmの膜厚の二酸化珪素よりなるアルカリ拡散制限層をそなえたことを特徴とする親水性薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に高光触媒活性な酸化 の結晶性薄膜を 法により高速に成膜する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二酸化チタンを用いた光触媒性薄膜の研究、応用が注目を集めている。光触媒とは、その伝導電子体と荷電子体のバンドギャップエネルギーより大きい光エネルギーが照射されると、励起状態となり荷電子対を生成する光半導体物質のことである。アナターゼ型結晶構造の二酸化チタンでは、光波長が387nm以下の光が照射されると光励起され、その内部に荷電子対が生成される。さらに、その荷電子対により表面及びその近傍に水酸基ラジカルや、スーパーオキシドイオン等の活性酸素種が発生し、これらの活性酸素種の持つ強力な酸化力により有機物を分解する特性（分解活性）を有している。その特性を利用してカーボン系の汚れ成分を分解する自己洗浄作用や、アミン化合物、アルデヒド化合物等の悪臭成分を分解する脱臭作用、大腸菌、黄色ブドウ球菌等の菌成分の発生を防ぐ抗菌作用等を得ることができ、それらの機能を備えた部材が提案されている。また、励起状態の二酸化チタンは、高度な親水性を発現する特性を併せ持つ（光励起による親水化現象）。その特性を利用して車両用及び建築用のミラーやウィンドウに親水性の薄膜を形成し、表面に付着する雨滴を濡れ広げさせることにより視界を確保する手法も提案されている。

【0003】光触媒性を呈する二酸化チタンを含む光触媒性薄膜を形成する技術としては、従来、二酸化チタンの微粒子を有機または無機のバインダーで固定する方法や、チタンアルコキシド等の二酸化チタンの前駆体からゾル・ゲル法により形成する方法等、湿式による手法が主に検討されてきた。湿式法においては、そのプロセスの特性より、塗布する溶液の性状管理が必要であったり、大きな面積の基材に形成する場合、膜の均一性に欠ける等の製造面の課題や、形成された薄膜においては、光触媒活性と耐久性の両立が困難であるという課題があった。そこで、これらの課題を解決するため、薄膜形成の異なるアプローチとして、スパッタリングや真空蒸着、イオンプレーティングといった乾式による手法が検討されている。真空蒸着は、真空技術と加熱技術があれば比較的簡単に実施できるために、初期には開発が盛んであった。しかしながら真空蒸着は、一般に、高真空状態で行われるため、基板の加熱・冷却は、通常大気雰囲気

気比べ、非常に時間を要する。また、真空蒸着は、スパッタリングに比べ、緻密で高密度な薄膜ができにくい、基板との付着力が弱い点で耐久的に課題があり又、均一で様な膜厚を形成するための制御が難しい等の問題がある。一方、 TiO_2 は高融点材料を含めて、ほとんど全ての材質の薄膜を形成することが可能であり、かつ基板へのダメージが小さく耐久的に優れていることなどの特徴があるため他の蒸着方法を凌駕し、薄膜形成技術において極めて重要な地位を確保しつつある。しかしながら上述した湿式法に比べ乾式法は初期設備投資額が大きく、コスト的に割高であり、この点の解決が大きな課題である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】光触媒性とは光励起により活性酸素種を発生させ有機物を分解する特性（分解活性）と高度な親水化現象を発現する特性（光励起による親水化現象）のことを意味する。分解活性と親水化現象は、それぞれ対象とする物と、そこで要求される機能によって優先度が変わってくる。例えば親水化を妨げる原因が基材の上の有機物付着であれば、先ず最初は分解活性の能力をいかに有機物を分解し、その後は親水化現象を効果的に活かすといったように、各工程毎に要求機能が変わる。我々の目標は基材表面を親水化することである。その為には先ず基材表面の付着有機物を分解することが第一に重要であることから、本発明では有機物の分解活性と親水化度を光触媒活性の性能指標とする。この有機物分解活性と親水化度の性能指標は一般に光触媒活性の高い能力を判断するに有用である。

【0005】熱線反射ガラスとしてアモルファス層の二酸化チタンをガラスにスパッタリング、真空蒸着により形成する手法は一般的に知られているが、乾式法で光触媒活性を呈する二酸化チタン層を形成する場合、二酸化チタンを、光触媒性を呈するアナターゼ型、ブルックライト型等の結晶構造に相変化させる必要がある。例えば特開2000-53449号では、真空蒸着により二酸化チタン層を構成する工程において、基板部材を200℃から450℃に加熱し、その状態で二酸化チタンを真空蒸着することにより、アナターゼ型の結晶構造を持つ二酸化チタン層を形成することが述べられている。また、特開2000-237678号では、真空蒸着により二酸化チタン層を構成する工程において、基板部材を300℃以上に加熱し、その状態で二酸化チタンを真空蒸着することにより、アナターゼ型の結晶構造を持つ二酸化チタン層を形成することが述べられている。さらに300℃に加熱状態の基板上に真空蒸着、 TiO_2 プレー、あるいは TiO_2 の方法により成膜されると記述されている。しかしながら実際には、確かに膜は生成されるが、真空蒸着による成膜はともかく、 TiO_2 プレーや TiO_2 では生成膜が有機物分解活性と親水性の光触媒活性の高い性能を持つ構造のアナターゼ型の酸化

結晶であることは確定できない。

【0006】なぜなら光触媒に酸化 TiO_2 を用いる薄膜の生成条件は、結晶化にもっとも重要なパラメータである温度は勿論であるが、基板へのターゲット原子の注入、全圧、蒸着速度等をも選択しなければならないからである。そのうえ我々が求めるような高活性なアナターゼ型結晶を形成しようとする条件の選択肢はかぎられてくる。図1は各乾式蒸着装置のそれぞれの荷電粒子エネルギーに対する酸化 TiO_2 の結晶構造型を最も重要なパラメータである温度に対して表わした図である。この図によると真空蒸着装置では170℃から570℃までアナターゼ型結晶が比較的生成し易いことがわかる。ところがイオンプレーでは生成するのはルチル型のみである。 TiO_2 ではほとんどが触媒不活性なルチル型とアナターゼ型が混在しているため、生成膜の活性は低いものと思われる。このように TiO_2 によって高い光触媒活性のあるアナターゼ型を生成することは非常にむづかしいことを図1は示している。

【0007】例えば特開平10-278165では、通常の

による TiO_2 膜は、膜質が湿式法による膜に比べて劣るため、充分な光触媒活性が得られなかった。また TiO_2 を主成分とする TiO_2 酸化物膜を TiO_2 を主成分とする金属ターゲットから基板無加熱で反応性DC TiO_2 法で形成する技術は現在非常に TiO_2 ビューであり、熱線反射ガラス等の製造に既に用いられている。しかし、この方法による TiO_2 膜はX線的にはアモルファスであり、ほとんど光触媒活性を示さない。との記述があった。また特開平10-36144では、基板温度200℃、蒸着速度3オングストローム/秒、酸素分圧： 1.0×10^{-4} torrの真空蒸着条件が記述してある。この記述ではそのままでも活性膜ができるかのような記述であるが、通常の TiO_2 の酸素分圧より1桁真空度が高く、 TiO_2 の一般的な成膜条件ではない。つまり真空蒸着法と法としては結晶生成条件は違い、真空蒸着の条件をそのまま持ってきて触媒活性の無いアモルファスやルチル型結晶ならまだしも、光触媒高活性のあるアナターゼ型結晶の薄膜は必ずしもできない。 TiO_2 の条件は別途設定しなければならない。

【0008】次に乾式により形成する光触媒層の膜厚は、成膜時間に比例し、生産性、コストを左右する要因になる。ゆえに、可能な限り薄い膜厚で高い光触媒性を呈する光触媒薄膜を形成することは重要である。また成膜 TiO_2 についても当然のことながらコストに大きな影響を与える。そのため、 TiO_2 で薄い膜厚で高い光触媒活性を呈する結晶性酸化 TiO_2 薄膜を速く形成することが要求される。しかしながら TiO_2 を速く、なおかつ薄くその上高い光触媒活性を持った結晶を成膜させる条件は、非常に限られたエリアであり、今までに十分解明されたとは言えない。

【0009】例えば、特開2000-126613で

法による光触媒活性膜の作製が報告されている。本
出願の内容は以下の表1のように整理される。

【0010】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
成膜装置	RF	RF	RF	DC	DC
電力	200W	200W	200W	100W	100W
ガス圧 Torr	20m	20m	20m	20m	20m
O ₂ 分圧	11%	50%	50%	40%	8%
基板温度	300℃	300℃	400℃	300℃	400℃
結晶構造	アナターゼ	アナターゼ	アナターゼ	アナターゼ	アナターゼ
	比較例 1			比較例 3	
成膜装置	RF	-	-	DC	-
電力	200W	-	-	100W	-
ガス圧 Torr	8m	-	-	8m	-
O ₂ 分圧	11%	-	-	40%	-
基板温度	300℃	-	-	300℃	-
	分解力が 弱いアナ ターゼ ↓ 表面層に しかアナ ターゼ結 晶が出来 ていない			分解力が 弱いアナ ターゼ ↓ 表面層に しかアナ ターゼ結 晶が出来 ていない	
				比較例 2	比較例 4
成膜装置	-	-	-	DC	DC
電力	-	-	-	100W	100W
ガス圧 Torr	-	-	-	20m	20m
O ₂ 分圧	-	-	-	25%	40%
基板温度	-	-	-	300℃	400℃
				アモルファス ↓ アナターゼ結晶が出来ていない	アモルファス ↓ アナターゼ結晶が出来ていない

【0011】この結果から言えることは、20mTorr (2.6Pa) 条件下の全圧条件下では、基板温度300℃、400℃、酸素分圧約10%、40%、50%、装置の投入Power入力1W/cm²、RF、DC電源にかかわらず、成膜時間3時間程度という非常に成膜の遅い600nmの膜厚条件下で、アセトアルデヒドの分解特性を持つアナターゼ型TiO₂が成膜されている。ところが実施例1と比較例1では全圧を20mTorr (2.6Pa) から8mTorr (0.9Pa) に変化させることにより、初期活性はあるが分解特性がほとんどえられないものに変化している。このことは600nmの厚さの極表面層にしか活性のあるアナターゼ構造ができず、他には活性の無いもしくは活性の非常に弱いアナターゼもしくはアモルファス構造で構成されていることを示唆している。

【0012】ここで先願の成膜時間を3時間程度とした

理由は、装置で一般に用いられている金属ターゲットはΦ4インチかΦ6インチである。実施例では印可電力が100W、200Wであるので高い注入エネルギーの出る4インチのターゲットで注入エネルギーを求めてみると1.2W/cm²であった。この注入エネルギーを同じにして、先願実施例4、5と同じ金属ターゲット、DCマグネトロン装置で成膜した実験結果の数値を用いている。先願が用いている装置のは本研究対象としているとはかなり小さいが、それを本発明と先願との違いを時間で表現したものであって、注入エネルギーの違いで比較したものであっても良い。その場合は先願の注入エネルギーは2.5W/cm²以下ということになる。

【0013】図5は装置を初期基板温度を室温より成膜した時の装置内の基板の温度曲線である。条件はDC装置であって、電力600W、全圧1P

a. 酸素分圧10%の条件で動かしており、反応ガスとの反応で基板温度が時間と共に上がっていく様子を示している。図13では10分経過時の膜厚が約40nmの基板表面、図14では20分経過時の膜厚約60nmの基板表面、図15では30分経過時の膜厚約130nm、図16では40分経過時の膜厚約170nmの基板表面の電顕（SEM）写真を載せている。以上の写真から約30分頃からグレインを持つ多結晶構造が顕著に表れてくる。40分の170nm厚の時にはくっきりとした多結晶構造を示した。我々のいう高活性な光触媒活性膜は、膜表面がくっきりとした多結晶構造体の時に得られた。それはここに図で示さないが約150nmの膜厚の辺りから活性が発現した。勿論それは170nmの膜厚の時と同じようにくっきりとした多結晶構造であった。図14、図15はアナターゼ型結晶であるが反応性は弱い。図13辺りまではアモルファスである。これらのことから、時間を経過するにつれ順次活性の無いもし

成膜装置	RFマグネトロン スパッタリング	DCマグネトロン スパッタリング	インライン式 DMS
電力	1KW以下	1～3KW	1.5～30KW
注入Eg	3～5W/cm ²	5～50W/cm ²	1.5～50W/cm ²
全圧 Pa	0.8～1.2Pa	0.8～8.0Pa	0.4～4.0Pa
酸素分圧 O ₂	15～30%	30%	1.8～20%
基板温度	25℃～190℃	140℃～350℃	300℃～360℃
磁束密度	-	300gauss	-

【0016】DCとRF電源の違いは、DC電源のほうが100Wで、RF電源が200Wの数値から判断されるように、DC電源のほうが2倍効率が良い。活性のあるアナターゼの構造を作ろうとした時RFの効率の悪い分、RFのほうが安定した広い酸素分圧において、アナターゼ型構造になり易いという結果に結びついている。我々の図8の知見からいえば、結晶核を速く成長させようとするためには、図に示される入力熱量と入熱が必要である。入力エネルギー（入力熱量）を決めるものとしては、投入と基板温度がある。さらに入熱を決める要素としては、効率（電源効率、全圧、酸素分圧）がある。効率の良いDC電源の場合には、入熱が小さく、したがってアナターゼ構造を作製しようとする、全圧を上げるか、酸素分圧を上げるとかして、もしくは基板温度を上げるとかしてやる必要があるからである。理由はやはり酸素原子に衝突させて熱エネルギーに変えて入熱量を増やすか、もしくは基板温度を上げて、入熱量と入熱を増やす必要がある。しかるに今回の1W/cm²程度の非常に弱い装置では、酸素濃度を上げすぎると、自身のエネルギーが少なくなり、結晶が出来にくい方向に行く。したがってこのことから、きちんと結晶性のあるアナターゼ構造を薄く、しかも高速で成膜するためには、装置の投入を上げて成膜する

【0017】今回の我々の分解特性と親水特性の両方の特性を兼ね備えた、膜厚10nmから200nmの薄いアナターゼ結晶構造を、しかも5W/cm²～50W/cm²の

くは活性の非常に弱いアナターゼ型構造から、活性のあるアナターゼ構造になることを示唆している。

【0014】またRF電源では、20mTorr、300℃、400℃の条件下で300℃、10%の条件下さらに400℃、50%の条件下でアナターゼ型構造ができていることから、RFとDCとの電源違い、以上に記した酸素分圧のわずかの違いで、異なる結晶構造ができることを示している。我々の実験結果の表4からも、わずかな酸素分圧の違いと基板温度によって活性のある構造と活性の無い構造が生じることが分かった。このことは、600nmという膜厚を形成しているにもかかわらず、アナターゼからアモルファス構造に変わっていることは、実施例1から5は表面層にしか活性のアナターゼ型構造できていないことを示唆している。

【0015】

【表2】

大出力装置によって、数十秒から数分の（先願に対して10倍から100倍の）で高速で成膜しているものであり、先願の膜厚600nmで成膜時間が3時間という厚膜生成条件とは全く異質のものであり、本発明のような高速、超薄膜の生成条件は先願の成膜条件とは別に決定する必要がある。また先願は、アセトアルデヒドの分解特性しか述べておらず、本出願の有機物分解特性ならびに親水性の両方両立する膜構造については議論しておらず、別途膜の成膜条件を決定していく必要がある。その時の条件として、また別途、全圧とか基板温度とか酸素分圧、成膜を別途決定する必要あり。

【0018】さらに本発明は、高出力装置の高速成膜方法のみならず、バッチ式枚葉式スパッタリングならびにインライン式により、薄い膜厚で高い光触媒活性（有機物分解及び親水性能）を呈する結晶性酸化薄膜を速く生成する成膜方法の提供を目的としたものである。よって本発明は先願の特開2000-126613に記述している内容とは明らかに違っている。

【0019】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明に係わる発明者等はによる成膜の薄膜化、の条件について鋭意研究を行なった。その結果高活性な光触媒機能を持った薄膜が高速で10nmに近い薄さで実現できた。すなわち、本発明により得られる酸化結晶性薄膜は、高活性な有機物分解性能と親水性能を持った、数10nmに近い超薄膜の酸化結晶膜を、高出

力 装置によって、しかも数十秒から数分のあいだで高速成膜したことを特徴とする。

【0020】本発明の課題を解決するため、まず最初に高光触媒活性を次のように定義した。得られた光触媒性薄膜基材に照度0.5mW/cm²のBLBランプにより紫外線を照射し、2時間後に基材表面と水滴のなす接触角が10°以下になれば初期親水性があった事とする(○で表記)。次いで十分に親水化させた基板に、市販ワックス(シュアスター株式会社製：固形ワックスヒーロー)を表面に塗広げ、1時間放置し、中性洗剤を含ませたスポンジで表面の固形分がなくなるまで洗浄し、乾燥した。次いで、照度0.5mW/cm²BLBランプにより紫外線を照射し、1時間毎に、基材表面と水滴のなす接触角を測定した。ここで、基材表面と水滴のなす接触角は、接触角計(協和界面化学製 画像処理式接触角形CA-X150)により測定した。次に触媒活性の判断基準を4時間後に接触角約10度以下としたものを○に、次にそれに比べ親水性がやや高いもの(4時間後に接触角が約20°以下)を△、それ以外を×(光触媒

活性が低い)とした。そして本発明では○と△を実施例に、×を比較例とする。この評価法が触媒の分解活性を評価するのに妥当であることは、図2、3に示した。表10は初期親水性の で、図2はそれをグラフに表したものである。この結果から全ての が2時間で接触角が10度以下になり初期親水性はOK(○)であった。図3は初期親水性がOKだった をWAX分解にかけた時の分解の状況を接触角で図に示したもので、その を表11に記した。結果はNo5(○)以外は4時間経っても10度以下にはならなかった(×)。通常は光活性膜にBLBを照射し、接触角が下がったことで光触媒活性があるとする事が多いが、以上のことから分かるように、それだけでは強力な分解機能があるのかは分からない。本発明ではWAX分解力をベースに、その結果が○と△のものを高活性触媒性能のある薄膜とする。

【0021】

【表3】

DMS	電力 15~30KW 注入Eg 10 50W/cm ²	●					初期加熱 360℃	400℃
DCマグ ネット 11ン	電力 1~3KW 注入Eg 5~50W/cm ²	●					初期加熱 300℃	
RFマグ ネット 11ン	電力 1KW以下 注入Eg 5W/cm ² 以下		●				初期加熱 140℃ 初期加熱 140~ 190℃	190℃
				●			常温	25℃
成膜時間		0	10	20	30	40	50分	

【0022】

【表4】

酸素分圧	T102成膜時 間	基板初期温度	活性
10%	40分 30分 20分 15分 10分	170℃	○ ○ ○ ○ ×
20%	20分 15分 10分	170℃	○ ○ ○
	20分 15分 10分	160℃	○ ○ ×

入力パワー 3W/cm²、全圧0.8Pa

【0023】つぎに成膜装置は図1で示したように、注入エネルギーによって成膜条件が変わることが予想できることから、表2に表すように、装置を2種類、1つは反応性DCマグネトロン 装置で基板へ

の注入エネルギー5W/cm²以下のものと、5W/cm²~50W/cm²のもの。もう1つはインライン式の装置で基板への注入エネルギーが15W/cm²~50W/cm²のDMS 装置とした。

【0024】

【表5】

	膜厚	25 nm	40 nm	50 nm	60 nm	70 nm	80 nm	90 nm	100 nm	170 nm
基板温度	320℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	300℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	245℃	x	x	x	x	○	○	x	x	○
	208℃					x	x	x	x	○
	145℃							x	x	○
	123℃								x	○
全圧	4Pa	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3Pa	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	2Pa	x	x	x	x	○	○	○	○	○
	1Pa		x	x	x	x	x	x	○	○
0.8Pa		x	x	x	x	x	x	x	○	○
全圧とO2分圧関係		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	
1Pa		○	○	○	x	x	x	x	x	x
2Pa		○	○	○	○	x	x	x	x	x
3Pa		○	○	○	○	○	x	x	x	x

【0025】デュアルマグネトロン 法(DMS)については建築及び自動車などへの応用を考慮した比較的大きな面積のガラスや 基材へ均一かつ高速でTiO₂、Al₂O₃、SiO₂、SnO₂、WO₃、ITOなどの絶縁性酸化膜を形成する目的で で最初に開発された 装置である。本研究ではDMSによって光触媒酸化 薄膜を比較的大面積の基材へ、高速に、なおかつ薄く生成し低コストの 生成膜を作製することを目的とした。

【0026】本発明による課題解決手段は 法により、基板上に酸化 からなる光触媒膜を形成する条件を装置 を変えて試みたことである。基板上に印加する の を変えてみて、各 毎に最適な成膜条件を探索した。その結果低 の エネルギーでは成膜 、膜厚に制約があったので、 を上げたところ成膜 は上がり、そのうえ活性膜の厚

さも薄くできた。つまり で高活性な薄膜のアナターゼ型結晶を成膜できる道筋が分かった。表3は縦軸に一装置の電力と注入エネルギーを、横軸に活性成膜がもっとも速く成膜し始める時間を●で表したものである。この結果から、各装置の注入 が高いほうが成膜時間は早く、同じ成膜であれば電力の大きいほうが成膜 が早く、また同じ電力と注入エネルギーであれば、初期基板加熱の高いほうが成膜時間は早くなった。以上をプロットした●をみると、実用的な最低限の膜厚100nm、時間7,8分を実現できる の目安として、高速成膜の の下限は5W/cm²であることが分かった。いずれの結果もWAX分解が○と△のを活性有りの判断とした。

【0027】

【表6】

膜厚：100nm										
全圧	0.4Pa		0.8Pa		1.2Pa		2.0Pa		3.0Pa	
基板温度	初期親水	WAX分解	初期親水	WAX分解	初期親水	WAX分解	初期親水	WAX分解	初期親水	WAX分解
加熱無し	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
200℃	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
300℃	○	x	○	△	○	△	○	△~x	○	x
330℃	○	x	○	△~○	○	△~○	○	△	○	x
360℃	○	△	○	○	○	○	○	△	○	△

比較例

実施例

比較例

【0028】特にDC で DC電力1~3KW、注入エネルギー5W/cm²~50W/cm²の 装置で40nm程度の膜厚で高活性の結晶性酸化 薄膜が2分程度で成膜できた。さらにDMS方式により50nm程度の薄膜はもとより、25nm程度の高活性な結晶性酸化 薄膜が1分程度で成膜できた。

【0029】本発明の請求項1, 2については、従来技術では本発明のように 法で、実用条件下で優れた、高性能の分解特性及び親水特性を有する活性を持ったアナターゼ型の結晶構造を持つ光触媒を実用に耐えるコストで成膜する高速成膜方法は確立されていなく、

現実に製品として市場に出ていない。また先行発明においても、分解特性及び親水化特性の光触媒特性とアナターゼ型の結晶構造及びその成膜条件及び生産機との対応をきちんと整理している発明は見当たらない。例えばほとんどの先願特許において、膜厚、温度、全圧条件だけでアナターゼの結晶構造のものができたとの発明であっても、生産機、生産プロセスとの対応がっていないために、条件が異なれば違った結論になるといった、普遍性に欠け、現実のプロセス条件をきちんと把握できていない内容のものであった。したがって本請求項1, 2は分解特性及び親水特性の実使用条件と、その光触媒体を

実用コストにて実現するための光触媒体の成膜条件をきちんと整理し、現実のものにした点にある。その条件を以下に記す。

- ・投入 : 5W/cm²～50W/cm²
- ・全圧: 0.4Pa～3.0Pa、酸素分圧: 10%～50%
- ・初期基板温度: 140℃～360℃
- 膜厚: 25nm～170nm

以上の範囲で条件を制御し高活性なアナターゼ型酸化結晶を成膜したことを特徴とする。

【0030】本発明においては、常温から による温度上昇だけでも成膜できた。それを更に基板に特定の温度に初期加熱をしてやると成膜時間の短縮ができること、ならびにより薄い高触媒活性膜が出来ることを見出した。

【0031】図4は基板温度を上げた時の温度曲線を示している。最下部の温度曲線は 電力1KW以下の注入エネルギー3W/cm²の 装置で成膜したときの温度曲線で、常温からの反応熱だけで基板の温度が上昇していく様子を示している。この曲線によると40分で170nmの膜厚の触媒活性な膜が出来たことを電頭にて確認した。しかしながら同じアナターゼ結晶であっても、表面の結晶が図に示すようにグレインの多結晶構造が明らかに、くっきりとした輪郭を持っているものは高触媒活性な性能を発揮した。このことは、その他の温度曲線でも多結晶構造の形状が異なっても同じことが言えた。図中に表記した3本の温度曲線の内の真ん中の曲線は最下部の温度曲線を表す基板に160℃の初期加熱を加えた時の装置内の基板の温度曲線を示したものである。この曲線では、例えば同じ170nmの膜厚でも、最下層の温度曲線条件と比較すると、成膜 が10分程度速くなった。この場合は表面の結晶構造は異なるが、触媒活性は同じ程度に高かった。最下部の温度曲線では活性なアナターゼ型結晶ができるのは35分後の150nmぐらいの膜厚から200nmくらいまでであったが、基板を初期に160℃に昇温した場合では10分ぐらいから活性なアナターゼ型結晶膜が生成し、膜厚は60nmぐらいの薄さから活性膜が生成できた。次に最上層の曲線は、基板の温度をpower を上げて、一気に140℃ぐらいから240℃ぐらいまでに昇温させた時の温度曲線を示している。この場合は約5分から10分ぐらいの間で、膜厚は100nmから200nmぐらいまで、光触媒活性のあるアナターゼ型結晶が得られた。この場合前述した他の表面構造とくらべて、グレイン の多結晶構造は若干小さかった。がその輪郭ははっきりしており、活性は同じように高かった。例えば図9は25W/cm²のエネルギーを注入して初期基板温度140℃で昇温してできた時の170nm厚の活性薄膜表面のSEM写真である。同じように図10は3, 3W/cm²のエネルギーを注入して初期基板

温度160℃に昇温して成膜した時の80nm厚の活性薄膜表面のSEM写真、図11は2と同じ3, 3W/cm²のエネルギーを注入して初期基板温度160℃で昇温して成膜した時の170nm厚の活性薄膜表面のSEM写真である。図12は3, 3W/cm²のエネルギーの注入であるが特に基板に初期加熱をしなかった状態で作成した170nm厚の活性薄膜の表面SEM写真である。

【0032】以上のことから言えることは、活性の高い構造はくっきりとしたグレイン の多結晶構造体であることから、多結晶構造の外郭エッジが触媒活性に大きな影響を及ぼしていることが推測できること、また活性の高いアナターゼ構造は単位時間当たりの入熱量が少ないと結晶化 が遅く、単位時間当たりの入熱量が多いと結晶化が速いという知見が得られた。

【0033】例えば常温で図4の最下部のような温度曲線を持つ、 電力1KW以下、注入エネルギー3W/cm²の 装置では、時間はかかるが常温から成膜すると、50分程度で200nm、40分で170nm程度の膜厚の活性膜が出来た。この時活性のある最薄膜は150nm程度(約35分)であった。しかしながら、基板を初期に160℃から190℃の範囲で加熱してやると、常温からでは成膜できなかった60nm程度の薄い高触媒活性の結晶性薄膜が10分程度でできた。更に同じ厚さの活性膜であれば、初期基板温度を上げたことによって10分くらいはやく成膜できるようになった。例えば170nmの膜厚の活性膜であれば40分かかったところが30分で成膜できた。このようにスパッタリングにおける雰囲気条件をある特定の温度下に設定し、基板を初期加熱することで、光触媒性を呈する結晶性酸化チタン層を薄く形成でき、そのうえ同じ厚さの膜であれば、一層はやく形成できることを見出した。ここで上述した200nmは200nm以下に限定されるものではない。それ以上の膜厚にしようとなれば、更に時間をかければ良い。ただし本研究の目的は、コストメリットのある最薄膜を成膜することに有るので、その活性限界はここでは割愛する。ただし実験結果から必要以上に熱量を加え続けても反って活性は落ちる傾向があった。

【0034】それをさらに大きな投入 が5W/cm²以上50W/cm²以下の 装置で成膜すると、140℃以上で基板を初期加熱することによって、成膜は一例として最速7分で170nmの触媒活性膜を成膜できた。これは170nmの活性薄膜を作成する場合には、常温で生成すると40分かかったところを、 と初期基板温度を上げた(熱量を加えた)ことで7分で成膜できたことを示している。これを更に基板の初期温度を300℃に上げたところ40nm厚の触媒活性膜を最速2分程度で成膜できた。

【0035】 の投入 が5W/cm²以下3W/cm²以上の 装置による成膜では、基材のすぐ上層

には20nm程度のアモルファス層が存在していた(図13)。一方5W/cm²以上50W/cm²以下の装置で成膜した場合には、アモルファス層は見当たらなかった。さらに5W/cm²以下の装置では常温から成膜出来たが、5W/cm²以上50W/cm²以下の装置では常温から成膜できなかった。

【0036】このことは、投入が5W/cm²以下の時の成膜では、成膜時間に数十分をかけており、低温域を長い時間かけたため、結晶化温度になるまでアモルファスが生成したためと考えられる。一方5W/cm²以上50W/cm²以下の装置で成膜した場合には、注入エネルギーも大きくその分成膜時間が短いため、早く結晶生成温度に達するためアモルファス層が生成しなかったと思われる。さらにこの場合には、常温からのでは活性膜が出来なかったのは、入熱エネルギーが不足するため基板上で結晶核が充分成長する熱量が供給できなかったためと考えられる。

【0037】次にいずれの投入装置であっても、生成する二酸化結晶層は低温で成膜されるアモルファス層以外は全てアナターゼ型であった。しかるに、観察により触媒活性の差は一辺が約30nmから100nmのグレインを持つ多結晶構造であって、それが周辺と比べてその輪郭がはっきりしていると触媒活性があった。多結晶構造の大きさが小さく、細かい場合であって多結晶構造の外郭の輪郭がぼんやりしている表面結晶構造の時は触媒活性は低かった。

【0038】以上のことから、による二酸化結晶の触媒活性は表面の結晶構造による要因が大きいという知見を得た。

【0039】請求項4の本発明については表5に5W/cm²～50W/cm²のDCマグネトロン装置で試験した結果が整理されている。全圧条件は0.8Pa～3.0Pa、分圧条件としては10%～50%、基板温度としては140℃～360℃の温度範囲で試験した結果を示している。膜厚は25nm～170nmの結果である。この結果表5から膜厚は厚ければ、基板温度は高ければ高いほうが、全圧が高ければ高い方が高活性なアナターゼ型結晶が出来た。この範囲においてのそれぞれの条件範囲は、まず膜厚が約25nm～170nm程度においては、基板温度が約145℃～320℃、全圧が約0.8Pa～3.0Pa、酸素分圧が約10%から50%の結果が得られた。この数十W/cm²の高いDC

装置においては、かなり単位面積当たりの投入エネルギー密度が高いため酸素分圧が50%とか全圧が3Paと高くても140℃の基板温度で成膜できるのは、それだけがあることを証明している。今回とくに基板温度と全圧は装置の達成可能な温度限界であり、それが全圧で3Paであり、320℃であったことから、4Pa、350℃の試験条件については行っていないのでこの数字を上限とする。

【0040】

【表7】

		比較例 1,2		本実施例		比較例 3,4	
膜厚	搬送レイト	0.4Pa 親水 /WAX	0.8Pa 親水 /WAX	1.2Pa 親水 /WAX	2.0Pa 親水 /WAX	3.0Pa 親水 /WAX	
100nm	4Pass (1m/min)	○／△	—／○	○／○	○／△	○／△	
	2 Pass (0.5m/min)	○／×	—／△	○／△	○／△	○／×	
50nm	4Pass (2m/min)	— —	○／○	○／○	○／△ △○	— —	
	2Pass (1m/min)	— —	○／○	○／○	○／△	— —	
	1Pass (0.5m/min)	— —	○／△	○／△	○／△	— —	
25nm	2Pass (2m/min)	— —	○／○	○／○	○／△	— —	
	1Pass (1m/min)	— —	○／△ △○	○／○	○／△	— —	

温度：300～360℃(平均330℃)

酸素分圧：18～20%

【0041】請求項5に記載の本発明について表6で説明する。表6に今回試験に用いたDMSの基板温度、全体と光触媒との関係を示す。制御方法としては、酸素分圧はオプティカルエミッションにより成膜中のTi発光強度がある一定の値になるように酸素とArの流量を制御した。この時の酸素分圧は18%～20%であり、また投入は27W/cm²である。この結果か

ら0.8Pa～2.0Paの間において、温度範囲は330℃～360℃で、分解特性と親水特性を持つ高活性な膜が得られた。表7にその時の膜厚と搬送とPassの関係を示す。その結果から、1Passで25nm～100nm、2Passで25nm～200nm、4Passで25nm～500nmの薄膜が得られた。また結果からえられるものは、DCマグネトロン高

速成膜し、酸素分圧を18%~20%単位で制御しているため、温度としては300℃以上の加熱をしなければならなかった。0.8Paの条件では330℃以上の温度。1.2Paの条件では360℃以上の温度で結果が得られた。2Paに全圧を高めた場合、初期親水は見られるがWAX分解特性が悪くなった。同様に3Paの場合も同様な結果が得られた。原因についてはまだわかっていない。現在では1.2Paが最適値となっている。また最適酸素分圧については、10%~30%辺りにあると想像され、現在18%~20%で制御しており、高活性な が出ています。搬送 も1Passの場合、25nmを1m/min, 100nmを0.25nm/minでできた。

【0042】
【表8】

基板初期温度	150℃	170℃	190℃	210℃	230℃	常温
成膜時間						
10min	×	×	×	×	×	×
15min	—	○	—	—	—	×
20min	○	○	○	○	—	×
30min	○	○	○	○	—	○
40min	○	○	○	—	—	○

【0043】

【表9】

基板初期温度	150℃	170℃	190℃	210℃	230℃	常温
成膜時間						
10min	×	×	×	×	×	×
15min	—	○	—	—	—	×
20min	○	○	○	○	—	×
30min	○	○	○	○	—	○
40min	○	○	○	—	—	○

【0044】請求項6記載の本発明について記す。アンダーの条件は通常は100nm程度の膜厚のSiO₂が一般的に考えられている。今回我々は高速に成膜するという条件を達成するためにシリカ層SiO₂のアンダーの検討を行なった。アンダーの検討を行なった結果、20nmでもからのNaの溶出をブロック出来ることが分かった。基板温度360℃の条件下にて、それを枚葉式及びDMSで成膜したところ上記範囲にて試験を使ってブロックされていることを確認している。アンダーの成膜条件は、請求項4のバッチ式装置においては、TiO₂より前の成膜なので、別装置での成膜、同じ装置での成膜が可能で、条件としては、同じプロセスでは、投入5W/cm²~50W/cm²、全圧0.8Pa~3.0Pa、酸素分圧10%~50%、基板温度140℃から400℃であるが、別プロセスであれば膜を緻密にするために、全圧を0.4Paまで下げる。また時間を短くするために酸素分圧100%まで上げる。また常温での成膜も可能である。

【0045】最下層のブロック層20nm~100nmの上に25nm~200nmのTiO₂層、さらに前記本請求範囲の装置及び膜の上に10nm以下のシリカ層を載せた場合は、載せなかった場合より親水性が良くなるうえに、暗所維持性が向上した。このシリカ層が10nm以上厚いとシリカ層がブロック層として働き、光触媒活性機能が無くなる現象が生じる。また薄いと暗所維持特性が悪くなる。したがってシリカ層の最適値は3~7nmの範囲である。この時のシリカ層の成膜は下層の

TiO₂層に連続して成膜されることが多く、

装置の成膜条件としては、請求項4のバッチ式

装置においては、同じように投入5W/cm²~50W/cm²、全圧0.8Pa~3.0Pa、酸素分圧10%~50%、基板温度140℃~400℃である。また別工程で処理する場合も有るので、その時は、さらに全圧を上げ4Pa程度で基板温度も、常温での成膜も可能である。請求項5のインライン装置の場合は①加熱→ブロック層→TiO₂層のプロセスと②ブロック層→加熱→TiO₂層の2つのプロセスが考えられる。①のプロセスであれば、TiO₂の成膜条件と同じ全圧0.4Pa~2.0Pa、酸素分圧10%~30%、基板温度330℃~360℃の1Pass工程、②のプロセスであれば、常温での成膜も可能である。

【0046】

【発明の実施の形態】本発明の実施に係わる光触媒の作製に用いる成膜装置の時にDMSについて仕様を記す。対象基板：600mm×400mm、厚さ：max60mm、MF：max30KW、基板加熱温度：max400℃、垂直成膜、片側/両サイド、ルーム10000（部分的には1000）、膜厚均整度：600mm+3%-3%, 500mm+1.5%-1.5% 図6にデュアルマグネトロン装置（DMS）の簡単な内部構成を示す。10~100KHzの波を（図には示さない）が二対のカソードに正負交互に電圧印可する。二つのカソードが交互にアノードの役割も果たし、反応性時にターゲットのエロ部やその周辺に形成される絶縁性の生成物のチャージを除去し、アーキング

を防ぐことで高電力投入を可能にする。また、このカソードはエロ の進行に合わせてターゲットの裏側の磁石位置を変え、ターゲット表面の磁場強度を調整してエロージョンの形状変化を抑え、それによって安定なを可能とする。尚図6のSMSは マグネトロン である。この装置内を基板は左右に動き3の加熱部で加熱をしたり、2の部ではSiO₂やTiO₂を させることで、積層膜も出来る。

【0047】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。各実施例及び比較例において、基板寸法は90×90mm、t=2mm各 条件を表2に示す。

【0048】図7は、本発明の投入 5W/cm²について、実施形態の断面図を示す。透明基板部材10の一方の表面に、光透過性があり且つ光触媒性を呈する二酸化チタン層11が構成され、全体が透明性をもつように構成されている。ここで、透明基板部材としては、ガラスや自動車用のミラーが利用できる。ガラスとしては、ソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、石英ガラス等が利用できる。特にホウ珪酸ガラス、石英ガラスは、含有アルカリ量が少なく、その上に二酸化チタン層を形成する場合、工程中でのアルカリ溶出を少なく抑えることができ、好適に利用できる。ミラーとしては、Cr鏡、Ag鏡、Al鏡や、Ti 、アモルファスな二酸化珪素や二酸化チタンを多層に積層したブルー鏡や 鏡等が利用できる。特にCr鏡は、耐熱性や耐摩耗性に優れ、好適に利用できる。また、自動車用ミラーは、表面に金属反射層があるものと、裏面に金属反射層があるものがあるが、裏面に金属反射層があるものが、親水性被膜を金属反射層と反対側の面に構成できることより好ましい。以下に本発明による効果を明確にするために実施例を示す。以下の例で、例1～4は、実施例を示す。実施例及

び比較例において用いた膜のスパッタリング条件は表2に示す通りである。これらの膜の光触媒性評価は【0049】で説明した。

【0050】＜例1＞大きさ100mm×100mm、厚さ1.9mmのホウケイ酸ガラス基板を水性洗浄、水、エタノールで順次洗浄、乾燥し、被膜基板部材とした。基板部材を、スパッタリング装置（島津製作所製HSM752スパッタリングシステム）の成膜チャンバー内に配置し、チャンバー内の全圧力を0.80Pa、酸素分圧を0.16Pa、アルゴン分圧を0.64Paに調整した。次に、チタターゲットのスパッタ電力を600Wに調整し、スパッタリングを開始した。二酸化チタン層が約170nm積層されたところで成膜を終了させ、光触媒性薄膜を得た。上記工程において、成膜中の部材表面の温度を実測した結果、最終到達温度は190℃ぐらいであった。得られた光触媒性薄膜は、透明性があり均一にコーティングされていた。また、完成した光触媒性薄膜をラマン分光光度分析した結果、二酸化チタン層は、アナターゼ型の二酸化チタン層であることが確認できた。

【0051】＜例2＞例1と同様に基板にホウケイ酸ガラス基板を用いて、基板部材を、スパッタリング装置の成膜チャンバー内に配置し、予め基板をヒーターにて160℃に加熱した。その後ヒータを切り、スパッタリングにより二酸化チタン層を形成し光触媒性薄膜を得た。この際、チャンバー内の全圧、アルゴン分圧、酸素分圧、スパッタ電力は例1と同じとし、二酸化チタン層の膜厚を84nmとした。＜例1＞、＜例2＞で示す条件で酸化 の薄膜を作製して、その活性を評価した。結果を表4、8に示す。

【0052】

【表10】

初期親水性 (Initial hydrophilicity)

Lot No.	Contact Angle for Water [°]				
	BLB Irradiation Time [hr]				
	0	1	2	3	24
1	53.7	16.9	8.8		
2	52.3	13.4	6.2		
3	33.0	17.3	7.7		
4	57.8	10.2	7.6	6.3	
5	63.7	14.4			
6	45.1	0.9			

【0053】実施例の結果、常温常温では30分以上装置内で反応させないと活性のある薄膜は出来なかった。基板を初期加熱をしてやると170℃の場合には15分で活性のある膜が作製できた。更に表4にあるように酸素分圧を10%上げてやることによって10分で触媒活性のあるアナターゼ型結晶の薄膜が生成できた。特定の膜圧であれば基板の初期温度を上げれば、成膜 が向上した。例えば170nm厚さの薄膜は常温からの装

置内反応による温度上昇だけでは40分かかっていたが、160℃に基板を昇温させると10分程成膜時間が短縮された。

【0054】＜例3＞大きさ100mm×100mm、厚さ2mmのソーダライムガラス基板を中性洗剤、水、エタノールで順次洗浄、乾燥し、被膜基板部材とした。基板部材を、スパッタリング装置の成膜チャンバー内に配置し、チャンバー内にアルゴンと酸素の混合ガスを供給。この時チ

チャンバー内の酸素分圧を30%、全圧力を3.0Paになるよう調整した。ターゲットはΦ4 inchで純度99.9%以上の金属Tiを用いた。予め基盤を299℃に加熱しスパッタ電力を2kwとしてスパッタリングを開始。50nm成膜した時点でスパッタリングを終了した。この成膜ではソーダライムガラスからのアルカリ溶質を抑えるため、基材とTiO₂膜の間にアルカリブロック層としてSiO₂膜をスパッタにて成膜している。

【0055】<例4>大きさ125mm×125mm、厚さ1mmの石英ガラス基盤を中性洗剤、水、エタノールで順次洗浄、乾燥し被服基盤とした。本実験で使用した装置はFEP製のILA S750を使用。DMS（デュアルマグネトロンスパッタ）によりインラインスパッタリングを行った。装置に基盤を取り付け後、プラズマエッチングで基盤のクリーニングを行い、次に下地層としてSiO₂を100nm成膜、その上にTiO₂光触媒膜を成膜。TiO₂の成膜条件としてチャンファ内圧力を1.2Pa、酸素分圧はオプティカルエミッションモニター（OEM）により成膜中のTi発光強度がある一定の値になるように酸素とアルゴンの流量を制御した。この時の酸素分圧は18～21%の範囲で推移した。ターゲットは純度99.9%の金属Ti、ターゲットサイズは750mm×120mm。また、予め基盤を360℃に

加熱し成膜を行う。投入電力は25KW、基盤の送りスピードは1m/minとしTiO₂の厚みが100nmになるように数回ターゲットを通過させて成膜をおこなった。

【0056】例3で示す条件で光触媒活性のある酸化結晶の薄膜を作製した。実施例の結果を表5に示した。

【0057】基板温度と全圧の関係を結晶膜の厚さ毎に薄膜を作製し、その活性を調べた。活性な薄膜の厚さが薄くなるほど基板温度を上げ全圧も高めの3Paが良いことが分かった。以上の探求の結果高い光触媒活性を示す25nmの酸化結晶の薄膜が生成できた。

【0058】例4で示す条件で光触媒活性のある酸化結晶の薄膜を作製した。実施例の結果を表6に示した。

【0059】表6にDMS法による基板温度と全圧の光触媒活性の関係を示す。表7に記すように更なる薄膜の実現にはDMSの搬送の影響が大きかった。結果は25nmで光触媒活性のある二酸化の結晶薄膜が作製できた。

【0060】

【表11】

ワックス分解 (Max decomposition)

Lot No.	Contact Angle for Water [°]							
	BLB Irradiation Time [hr]							
	0	1	2	3	4	5	18	24
1	94.6	81.8	72.3	67.2	47.7	37.3		25.2
2	89.5	81.1	73.6	65.4	49.6	49.1		33.4
3	87.4	81.9	73.8	50.1	37.7	28.2		19.2
4	78.1	82.1	73.6	88.9	53.6		15.7	
5	100.1	95.9	82.6	70.1	71.3			9.5
6	99.0	83.5	13.5	6.47	3.6			1.6

【0061】

【発明の効果】従来TiO₂光触媒活性薄膜の生成について、その生産性について具体的に述べた知見は少なかった。また、法による触媒活性のある酸化の成膜について製作条件は限られたものであった。しかし、今回の発明によって、を選択してやれば、

（成膜時間・膜厚）を選択できることになった。インラインのDMSならびに枚葉式の両方で高速、高活性の光結晶薄膜ができた。光触媒が性能、コストで普及が進まなかったものが、これを機に様々な分野で使われ始める事が予想できる。の持つ緻密で高密度な薄膜が高速で成膜できることは、光触媒の潜在能力を多いに引き出すことになると思われる。

【図面の簡単な説明】

【図1】各乾式蒸着装置の荷電粒子エネルギーと温度にたいする酸化の相図

【図2】光触媒活性の評価方法を説明する初期親水性試験結果のデータ

【図3】光触媒活性の評価方法を説明するWAX分解試験結果のデータ

【図4】電力と注入エネルギーを変えた時の各基板温度曲線

【図5】3.3w/cm²の注入エネルギーを持つバッチ式装置で常温から成膜をスタートさせた時の装置内の基板温度曲線

【図6】デュアルマグネトロンの装置の簡単な内部構造図

【図7】光触媒薄膜の構成図

【図8】光触媒活性な結晶の生成時間を速くするための入熱熱量の簡単な関係図

【図9】図4の25w/cm²の注入エネルギーを持つ枚葉式装置で初期基板温度140℃で成膜させたときの膜厚170nmの結晶の表面SEM写真

【図10】図4の3.3w/cm²の注入エネルギーを持つバッチ式装置で初期基板温度160℃で成膜させたときの膜厚60nmの結晶の表面SEM写真

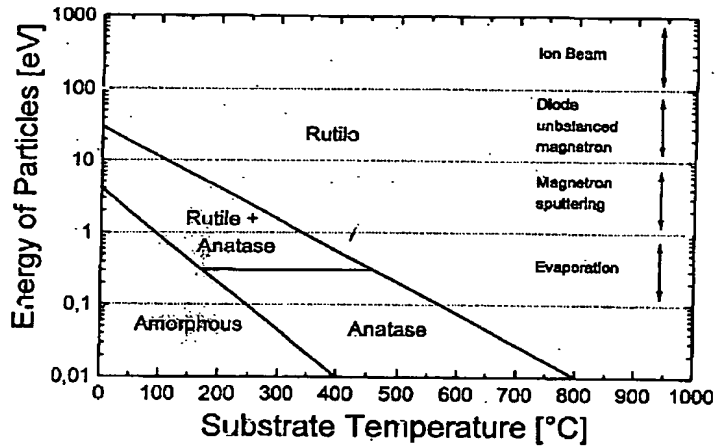
【図11】図4の3.3w/cm²の注入エネルギーを持つバッチ式装置で初期基板温度160℃で成膜させたときの膜厚170nmの結晶の表面SEM写真

【図12】図4の3.3w/cm²の注入エネルギーを持つバ

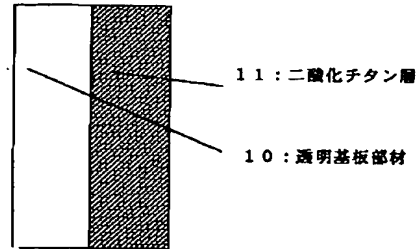
ツチ式 装置で、特に基板を初期加熱せず成膜させたときの膜厚170nmの結晶の表面SEM写真
 【図13】図5の10分経過時の表面SEM写真
 【図14】図5の20分経過時の表面SEM写真
 【図15】図5の30分経過時の表面SEM写真

【図16】図5の40分経過時の表面SEM写真
 【符号の説明】
 10：透明基板部材
 11：二酸化チタン

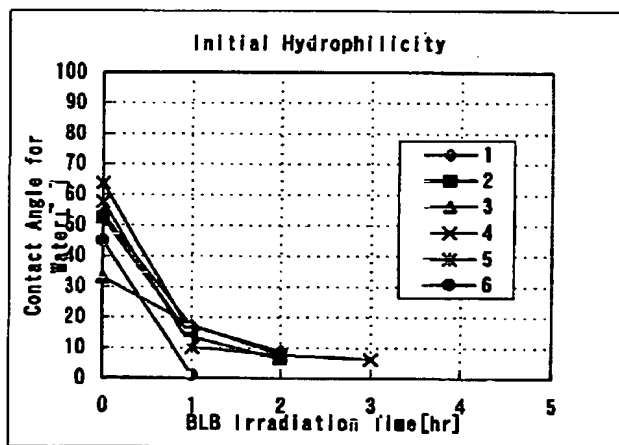
【図1】



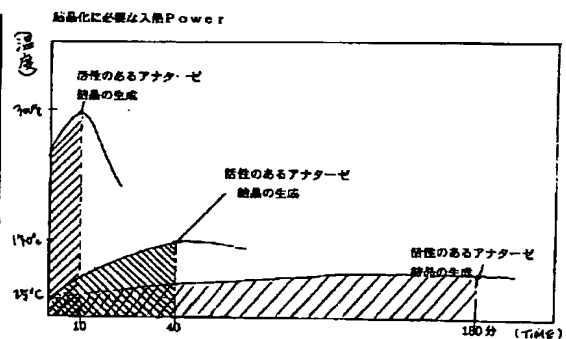
【図7】



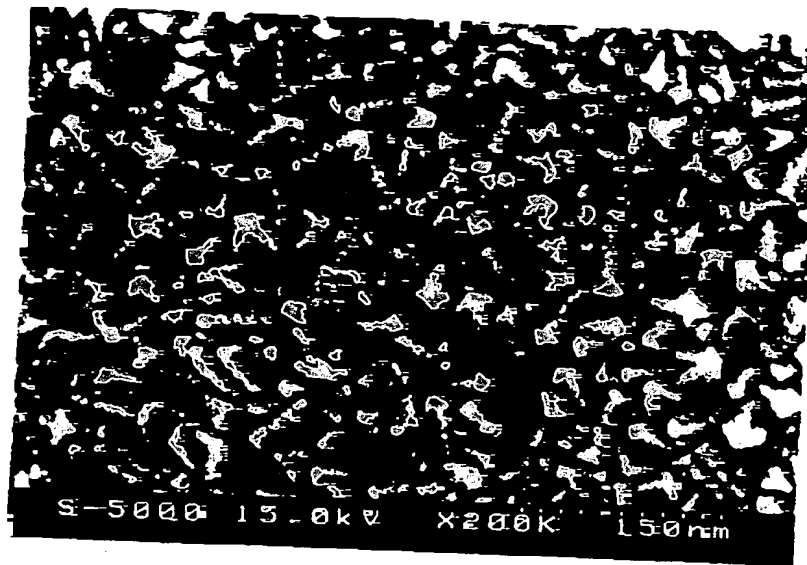
【図2】



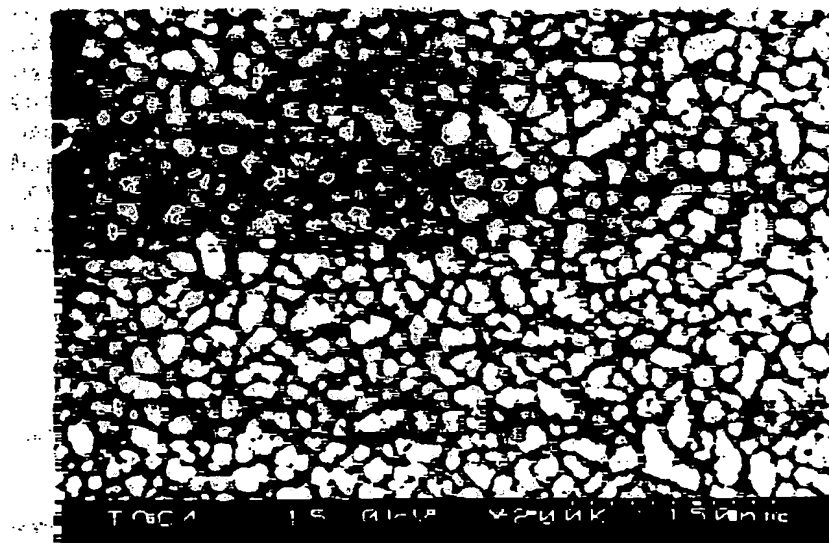
【図8】



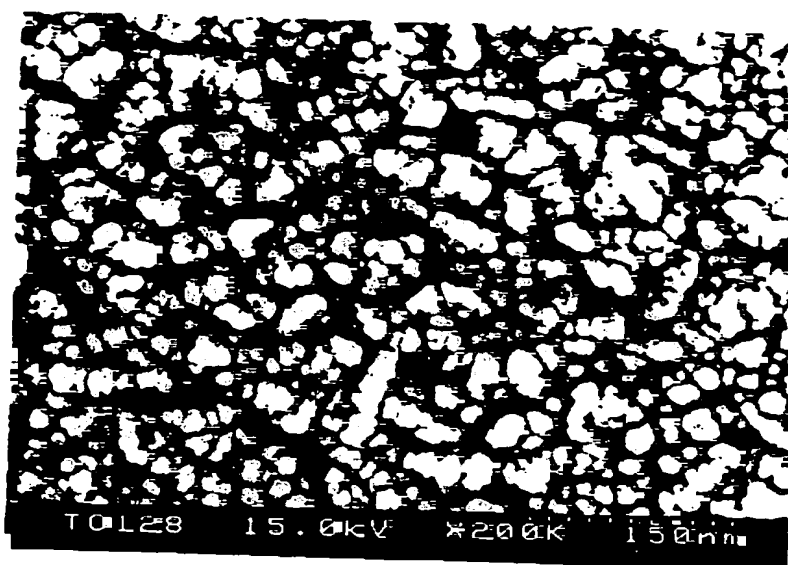
【図9】



【図10】



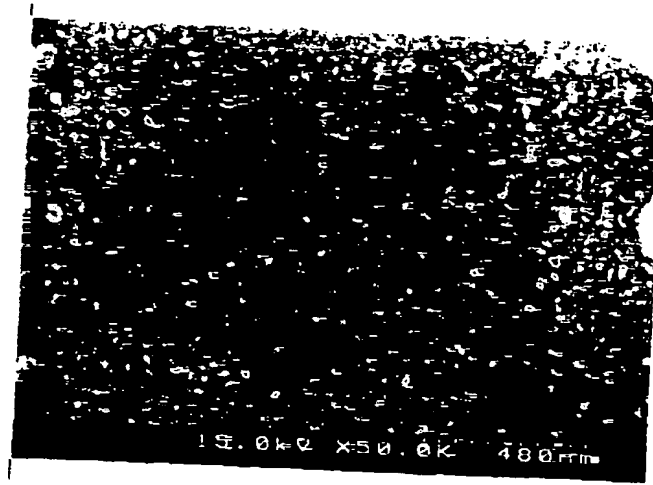
【図11】



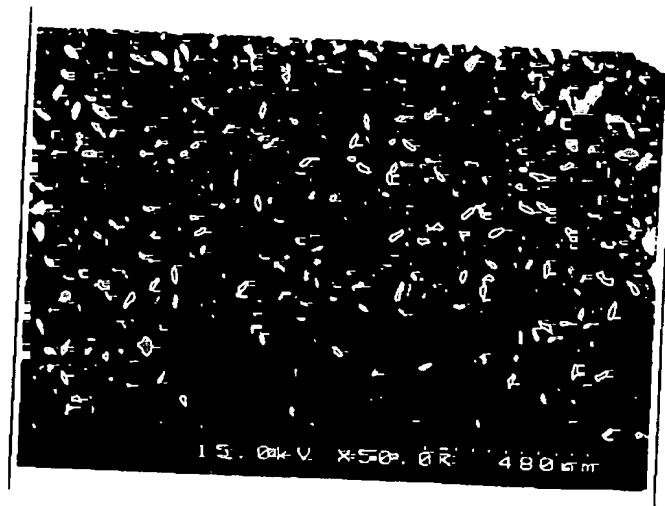
【図13】



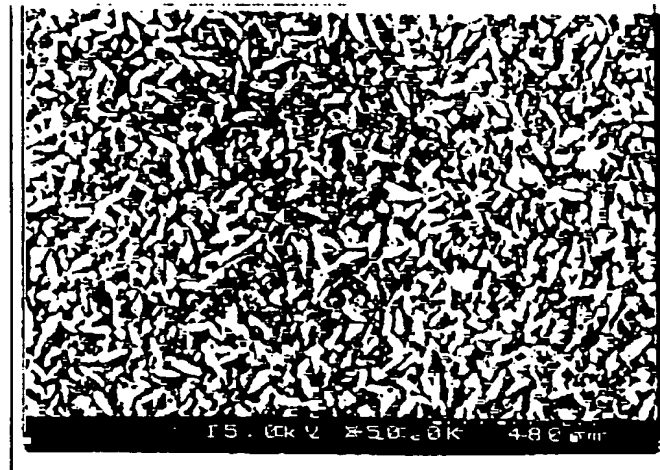
【图14】



【图15】



【図16】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	C
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	E
(72)発明者 福嶋 哲弥 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1 号 東陶機器株式会社内		(72)発明者 原賀 久人 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1 号 東陶機器株式会社内	
(72)発明者 高塩 稔 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1 号 東陶機器株式会社内		Fターム(参考) 4G047 CA02 CB04 CC03 CD02 CD07 4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B BA48A BB02C BC50C CD10	
(72)発明者 道家 隆博 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1 号 東陶機器株式会社内		DA06 EA07 EC22X EC22Y ED02 EE01 FA01 FA03 FB02 FC02 FC06 FC07 FC09	
		4K029 AA09 AA24 BA46 BA48 BB02 BB07 BD00 CA06 EA01 EA03 EA08 EA09	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.